

Practitioner's Docket No.: 791_119

PATENT

SAD
#3
12-13.00

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of: Li YANG, Toshhiro YOSHIDA and Hiroshi NEMOTO

Filed: ~~Concurrently Herewith~~

10-11-00

For: LITHIUM SECONDARY BATTERY

JC927 U.S. PTO
09/686408

10/11/00

Box Patent Application
Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

I hereby certify that this paper or fee is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 CFR 1.10 addressed to the Box Patent Application, Assistant Commissioner for Patents, Washington D.C. 20231 on October 11, 2000 under "EXPRESS MAIL" mailing label number EL692673174US.

Elizabeth A. VanAntwerp

CLAIM FOR PRIORITY

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified application and the priority provided in 35 USC 119 is hereby claimed:

Japanese Application 11-296,814 filed October 19, 1999.

In support of this claim, a certified copy of the Japanese Application is enclosed herewith.

Respectfully submitted,

October 11, 2000

Date

Stephen P. Burr
Reg. No. 32,970

SPB/eav

BURR & BROWN
P.O. Box 7068
Syracuse, NY 13261-7068

Customer No.: 025191
Telephone:(315) 233-8300
Facsimile:(315) 233-8320

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JC927 U.S. PTO
09/686408
10/11/00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 9 年 1 0 月 1 9 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 1 1 年 特 許 願 第 2 9 6 8 1 4 号

出 願 人

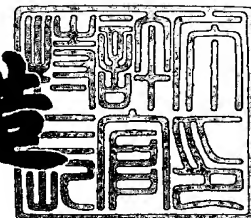
Applicant (s):

日本碍子株式会社

2 0 0 0 年 9 月 1 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特 2 0 0 0 - 3 0 6 9 3 9 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 WP03024

【提出日】 平成11年10月19日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 H01M 10/36

【発明の名称】 リチウム二次電池

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式
会社内

【氏名】 楊 立

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式
会社内

【氏名】 吉田 俊広

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式
会社内

【氏名】 根本 宏

【特許出願人】

【識別番号】 000004064

【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088616

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 一平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009689

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9001231

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極板と負極板をセパレータを介して捲回若しくは積層してなる電極体を備え、リチウム化合物を電解質として含む非水電解液を用いたリチウム二次電池であって、

当該非水電解液中に含まれる水 (H_2O) とフッ化水素酸 (HF) の合計濃度が 1 0 0 0 0 p p m 以下であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】 前記リチウム化合物が六フッ化リン酸リチウムであることを特徴とする請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】 正極活物質として、リチウムとマンガンの主成分とした立方晶スピネル構造を有するマンガン酸リチウムが用いられていることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】 負極活物質として、高黒鉛化炭素繊維が用いられていることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】 電池容量が 2 A h 以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 6】 電気自動車又はハイブリッド電気自動車に用いられることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電池内に充填された状態において非水電解液中に存在することとなる水及びフッ化水素酸による電池特性劣化を抑制したサイクル特性及び信頼性に優れたリチウム二次電池に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 リチウム二次電池は、近年、携帯型の通信機器やノート型パーソナルコンピュータ等の電子機器の電源を担う、小型でエネルギー密度の大きな充放電可能な二次電池として、広く用いられるようになってきている。また、国際的な地球環境の保護を背景として省資源化や省エネルギー化に対する関心が高

まる中、リチウム二次電池は、自動車業界においては電気自動車やハイブリッド電気自動車用のモータ駆動用バッテリーとして、また、電力業界においては夜間電力の保存による電力の有効利用手段として、それぞれ期待されており、これらの用途に適する大容量リチウム二次電池の実用化が急務とされている。

【0003】 リチウム二次電池には、一般的に、正極活物質としてリチウム遷移金属複合酸化物等が、負極活物質としてハードカーボンや黒鉛といった炭素質材料がそれぞれ用いられる。また、このような材料を用いたリチウム二次電池の反応電位は約4.1Vと高く、このため非水電解液として、従来の二次電池のようなような水系非水電解液を用いることができない。そこで、リチウム二次電池の非水電解液としては、有機溶媒にリチウムイオン (Li^+) 電解質たるリチウム化合物を溶解した非水電解液が用いられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ここで、非水電解液の原料となる有機溶媒には、製造段階からコンタミとして微量ではあっても水分が混在していることが常である。また、電池を構成する各種の材料や部品、例えば、電極活物質粉末や集電基板（金属箔）、金属端子、電池ケース等は、一般的には通常の大気雰囲気において保存されるため、それら材料や部品の表面に吸着等していた水分が、電池を作製し終えた時点で、非水電解液に入り込むことがあり得る。

【0005】 このような水分が非水電解液中に存在すると、水分によって電解質が分解し、酸性物質やガス等が発生する危険性が高くなり、この場合には、結果的に充放電サイクル特性（充放電の繰り返しによる電池容量変化特性を指す。以下、「サイクル特性」という。）が劣化し、電池寿命が短くなる問題が生ずる。

【0006】 例えば、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) は、有機溶媒に溶解して高い電導度を示すために、電解質として最も注目されているが、 LiPF_6 を用いた場合に、有機溶媒中に水分が存在するとフッ化水素酸 (HF) が発生する。この HF は、電池容器や集電体等の金属材料を溶解、腐食させ、また正極活物質を溶解して遷移金属を溶出させる。更に負極活物質材料表面に SEI (Solid Electrolyte Interface) 層を形成して Li^+ の作用を阻害する等して、電

池劣化の原因となることが知られている。このような電池特性の劣化は、充放電を繰り返すサイクル運転において顕著に現れ、二次電池としての致命的な欠点となる。

【0007】　そこで、特開平5-226004号公報には、非水電解液に含まれる水分濃度を5～450ppmとすることで、サイクル特性、保存特性の向上が図られる旨開示されている。しかしながら、有機溶媒に電解質を溶解させると、その時点で有機溶媒中に含まれる水分は電解質と反応してHFを生成し、平衡状態に達することから、作製された非水電解液について水分除去を行っても、HFが残留する可能性は極めて高い。

【0008】　従って、非水電解液中の水分濃度が規定されていても、上述のようにHFが非水電解液に存在する場合には、サイクル特性の劣化を招くものと考えられる。そこで、本発明者らは、特開平5-226004号公報に開示されているように、非水電解液を作製した後にモレキュラーシーブを用いて水分濃度を調整し、電池を組み立てたが、そのサイクル特性にはばらつきが見られた。

【0009】　本発明者らは、この試験結果は、特開平5-226004号公報に開示の発明が、電池に充填する非水電解液中に含まれる水分のみに着目し、有機溶媒に電解質を溶解して非水電解液を作製した時点で生ずるHFを考慮していないことと、その他の正極板等の電池部材については、予備的に乾燥し、或いは電池組立時において非水電解液充填前に乾燥工程を設けることで足り、極度のドライ条件は必要でないとしていることに起因するものと考えた。

【0010】　確かに、電池に充填する非水電解液中の水分濃度が所定値とされていれば、その水分に起因して発生するHFの濃度にも限度があり、サイクル特性が大きく変化することはないものと考えられる。しかし、集電基板に電極活物質を塗工してなる電極板を捲回若しくは積層して形成される容量の大きい電池においては、電極活物質に吸着等されている水分は、通常の乾燥工程程度で完全に除去できるものではないと考えられる。

【0011】　例えば、後述するように、電極活物質は有機バインダを用いて集電基板上に塗工され、テープ状等の所定形状に成形されるが、この成形の際に、電極活物質は有機溶剤や水を用いてスラリー状やペースト状とした上で用いられ

る。ここで、スラリー等を作製する際に、乾燥が不十分な電極活物質原料を用いたり、スラリー等の作製に使用した有機溶媒の水分濃度が管理されておらず、その結果、作製したスラリー等の水分管理が不徹底であったりした場合には、水分が電極活物質に吸着されている可能性は極めて高くなる。

【0012】 また、スラリー等を成形する際の雰囲気や乾燥条件、成形後の保管条件が適切なものとされていない場合にも、外部から水分が電極活物質に吸着するおそれがある。このような電極活物質に吸着している微量水分は、電池の組立段階での乾燥処理で完全に除去することは困難である。逆に、電極板に含まれることとなる水分量を、その製造工程において厳格に管理するにも、生産コストを考えると限度がある。

【0013】 こうして電極板、特に電極活物質に吸着した水分は、電池を組み立てた際に非水電解液へ移動し、電解質と反応してHFを生成する原因となる。つまり、電極板等に含まれていたことによって非水電解液中に存在することとなる水分が電池特性へ与える影響は大きく、電池に充填する非水電解液の水分管理のみでは、良好なサイクル特性を得ることは困難である。つまり、電池を組み立て終えた後の非水電解液における水分濃度及びHF濃度を管理することが必要であることが明らかとなってきた。

【0014】 なお、電極板以外の電池部材については、電池の組立前に乾燥を行っても、組立を通常の大気雰囲気中に行えば、大気中の湿度等の影響を受けて、再び部材表面に水分を吸着しかねない。また、乾燥させながら組立作業を行うことは、作業のし易さや設備コストを考えると、好ましいものではない。

【0015】

【課題を解決するための手段】 本発明は上述した従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、電池を製造し終えた段階で、また、その後の使用状況の変化によっても、結果的に非水電解液に含まれている水及びHFの合計濃度が所定値以下である場合に良好なサイクル特性が得られることを見出したものである。

【0016】 即ち、本発明によれば、正極板と負極板をセパレータを介して捲回若しくは積層してなる電極体を備え、リチウム化合物を電解質として含む非水

電解液を用いたリチウム二次電池であって、当該非水電解液中に含まれる水 (H_2O) とフッ化水素酸 (HF) の合計濃度が 10000 ppm 以下であることを特徴とするリチウム二次電池、が提供される。

【0017】 このような本発明のリチウム二次電池に好適に用いられるリチウム化合物は六フッ化リン酸リチウムである。また、使用される電極活物質には特に制限はないが、正極活物質として、リチウムとマンガンの主成分とした立方晶スピネル構造を有するマンガン酸リチウムを用いると、電池の内部抵抗を小さく抑えることができ、この場合に、非水電解液の劣化抑制との相乗効果でサイクル特性の向上が図られ、好ましい。また、負極活物質としては、高黒鉛化炭素繊維が好適に用いられる。なお、本発明は、電池容量が 2 Ah 以上の大型電池に好適に採用される。また、本発明のリチウム二次電池は、大電流の放電が頻繁に行われる電気自動車又はハイブリッド電気自動車のモータ駆動用電源等として好適に用いられる。

【0018】

【発明の実施の形態】 本発明のリチウム二次電池は、溶解してリチウムイオン (Li^+) を生ずるリチウム化合物を電解質として用いた非水電解液を用いたものである。従って、その他の材料や電池構造には何ら制限はない。以下、最初に電池を構成する主要部材並びにその構造について概説する。

【0019】 リチウム二次電池の心臓部とも言える電極体の 1 つの構造は、小容量のコイン電池にみられるような、正負各電極活物質を円板状にプレス成形したものでセパレータを挟んだ単セル構造である。

【0020】 コイン電池のような小容量電池に対して、容量の大きい電池に用いられる電極体の 1 つの構造は捲回型である。図 1 の斜視図に示されるように、捲回型電極体 1 は、正極板 2 と負極板 3 とを、多孔性ポリマーからなるセパレータ 4 を介して正極板 2 と負極板 3 とが直接に接触しないように巻芯 13 の外周に捲回して構成される。正極板 2 及び負極板 3 (以下、「電極板 2・3」と記す。) に取り付けられる電極リード 5・6 の数は最低 1 本あればよく、複数の電極リード 5・6 を設けて集電抵抗を小さくすることも容易に行うことができる。

【0021】 電極体の別の構造としては、コイン電池に用いられる単セル型の

電極体を複数段に積層してなる積層型が挙げられる。図 2 に示すように、積層型電極体 7 は、所定形状の正極板 8 と負極板 9 とをセパレータ 10 を挟みながら交互に積層したもので、1 枚の電極板 8・9 に少なくとも 1 本の電極リード 11・12 を取り付ける。電極板 8・9 の使用材料や作製方法等は、捲回型電極体 1 における電極板 2・3 等と同様である。

【0022】 次に、捲回型電極体 1 を例に、その構成について更に詳細に説明する。正極板 2 は集電基板の両面に正極活物質を塗工することによって作製される。集電基板としては、アルミニウム箔やチタン箔等の正極電気化学反応に対する耐蝕性が良好である金属箔が用いられるが、箔以外にパンチングメタル或いはメッシュ（網）を用いることもできる。また、正極活物質としては、マンガン酸リチウム（ LiMn_2O_4 ）やコバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）、ニッケル酸リチウム（ LiNiO_2 ）等のリチウム遷移金属複合酸化物が好適に用いられ、好ましくは、これらにアセチレンブラック等の炭素微粉末が導電助材として加えられる。

【0023】 ここで、特に、立方晶スピネル構造を有するマンガン酸リチウム（以下、「 LiMn_2O_4 スピネル」と記す。）を用いると、他の電極活物質を用いた場合と比較して、電極体の抵抗を小さくすることができ、好ましい。後述する本発明における非水電解液の特性改善の効果は、この内部抵抗の低減の効果と組み合わせることで、より顕著に現れて電池のサイクル特性の向上が図られ、好ましい。

【0024】 なお、 LiMn_2O_4 スピネルは、このような化学量論組成のものに限定されるものではなく、Mn の一部を 1 以上の他の元素で置換した、一般式 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ （M は置換元素、X は置換量を表す。）で表されるスピネルも好適に用いられる。置換元素 M としては、以下、元素記号で列記するが、Li、Fe、Mn、Ni、Mg、Zn、B、Al、Co、Cr、Si、Ti、Sn、P、V、Sb、Nb、Ta、Mo、W が挙げられる。

【0025】 ここで、置換元素 M にあつては、理論上、Li は +1 価、Fe、Mn、Ni、Mg、Zn は +2 価、B、Al、Co、Cr は +3 価、Si、Ti、Sn は +4 価、P、V、Sb、Nb、Ta は +5 価、Mo、W は +6 価のイオ

ンとなり、 LiMn_2O_4 中に固溶する元素であるが、Co、Snについては+2価の場合、Fe、Sb及びTiについては+3価の場合、Mnについては+3価、+4価の場合、Crについては+4価、+6価の場合もあり得る。

【0026】 従って、各種の置換元素Mは混合原子価を有する状態で存在する場合があります、また、酸素の量については、必ずしも化学量論組成で表されるように4であることを必要とせず、結晶構造を維持するための範囲内で欠損して、或いは過剰に存在していても構わない。

【0027】 正極活物質の塗工は、正極活物質粉末に溶剤やバインダ等を添加して作製したスラリー或いはペーストを、ロールコータ法等を用いて、集電基板に塗布・乾燥することで行われ、その後に必要な応じてプレス処理等が施される。

【0028】 負極板3は、正極板2と同様にして作製することができる。負極板3の集電基板としては、銅箔若しくはニッケル箔等の負極電気化学反応に対する耐蝕性が良好な金属箔が好適に用いられる。負極活物質としては、ソフトカーボンやハードカーボンといったアモルファス系炭素質材料や、人造黒鉛や天然黒鉛等の高黒鉛化炭素質粉末が用いられる。

【0029】 セパレータ4としては、マイクロポアを有する Li^+ 透過性のポリエチレンフィルム(PEフィルム)を、多孔性の Li^+ 透過性のポリプロピレンフィルム(PPフィルム)で挟んだ三層構造としたものが好適に用いられる。これは、電極体の温度が上昇した場合に、PEフィルムが約130℃で軟化してマイクロポアが潰れ、 Li^+ の移動即ち電池反応を抑制する安全機構を兼ねたものである。そして、このPEフィルムをより軟化温度の高いPPフィルムで挟持することによって、PEフィルムが軟化した場合においても、PPフィルムが形状を保持して正極板2と負極板3の接触・短絡を防止し、電池反応の確実な抑制と安全性の確保が可能となる。

【0030】 この電極板2・3とセパレータ4の捲回作業時に、電極板2・3において電極活物質の塗工されていない集電基板が露出した部分に、電極リード5・6がそれぞれ取り付けられる。電極リード5・6としては、それぞれの電極板2・3の集電基板と同じ材質からなる箔状のものが好適に用いられる。電極リ

ード 5・6 の電極板 2・3 への取付は、超音波溶接やスポット溶接等を用いて行うことができる。このとき、図 1 に示されるように、電極体 1 の一端面に一方の電極の電極リードが配置されるように電極リード 5・6 をそれぞれ取り付けると、電極リード 5・6 間の接触を防止することができ、好ましい。

【0031】 電池の組立に当たっては、先ず、電流を外部に取り出すための端子との電極リード 5・6 との導通を確保しつつ、作製された電極体 1 を電池ケースに挿入して安定な位置にホールドする。その後、非水電解液を含浸させた後に、電池ケースを封止することで電池が作製される。

【0032】 さて、次に本発明のリチウム二次電池に用いられる非水電解液について説明する。溶媒としては、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、プロピレンカーボネート（PC）といった炭酸エステル系のものや、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル等の単独溶媒若しくは混合溶媒が好適に用いられる。

【0033】 このような溶媒に溶解されるリチウム化合物、即ち電解質としては、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）やホウフッ化リチウム（ LiBF_4 ）等のリチウム錯体フッ素化合物、或いは過塩素酸リチウム（ LiClO_4 ）といったリチウムハロゲン化物等が挙げられ、1 種類若しくは 2 種類以上を前記溶媒に溶解して用いる。特に、酸化分解が起こり難く、非水電解液の導電性の高い LiPF_6 を用いることが好ましい。

【0034】 さて、非水電解液の作製に当たっては、溶媒や電解質の製造段階、貯蔵段階で厳重な水分管理がなされてはいるものの、微量水分の混入は避けられない。また、電極板の製造工程における電極活物質スラリーの作製条件や、電極板の製造環境を考えると、電極活物質が水分を吸着している可能性は極めて高い。更に、電池の組立工程を考えれば、非水電解液以外の部品は、通常は大気中に保管されるので、その表面に微量の水分を吸着している可能性は極めて高い。

【0035】 実際に、HF が発生しないように、水分濃度が 100 ppm 程度の有機溶媒を用いて電池を作製し、ドライガス中で 1 週間程度保管した後に電池内から有機溶媒を採取し、その水分分析を行ったところ、充填したときよりも水分濃度が高くなっていることが確認された。こうして増加した水分は、HF を生

成し、平衡に達することとなる。このことは、前述したように、部品等に吸着した水分は、電池組立前や組立時の乾燥等の処理程度では容易に除去できるものではないことを示唆している。

【0036】　そこで本発明においては、非水電解液中に含まれる水 (H_2O) とフッ化水素酸 (HF) の合計濃度 (以下、「合計濃度」という。) を、10000 ppm 以下とする。この合計濃度とは、電池に充填する前の非水電解液における合計濃度を指すものではなく、電池を組立終えた後の電池内に存在する非水電解液における合計濃度を指すものであり、電池を組終えた直後からその後の使用中においても満足されるべき条件である。

【0037】　このことは、これまで述べてきたように、本発明が電池を組み立てる際に用いる非水電解液中の水分のみならず、各種の電池部材に吸着している水分の影響に着目しているという、本発明の趣旨から明らかであろう。つまり、合計濃度は、充填原料としての非水電解液のみならず、電極板他、各種の電池部材に吸着等した水分が電池を組み立てた際に非水電解液に溶け込んだ場合の、その水分及び水分によって発生する HF をも考慮した概念である。後述する試験結果 (実施例) にて詳述するように、合計濃度を 10000 ppm 以下の場合に、サイクル特性が良好に保たれることが確認された。

【0038】　ここで、合計濃度を 10000 ppm 以下に抑える方法としては、本発明者らが先に特願平 1 1 - 6 2 3 3 2 号に開示しているように、ハロゲン、二酸化硫黄、有機塩基、アルコール類等を添加する方法、同号に開示されているようにピリジン等を添加する方法、更に、本発明者らによる特願平 1 1 - 2 3 6 5 2 4 号に開示されているように、有機リン化合物等の水抽出剤を用いる方法、有機シリコン化合物等のフッ酸抽出剤を添加する方法等が好適に用いられる。

【0039】　また、モレキュラーシーブ等の脱水剤を用いる方法があるが、この場合は先ず、電解質を溶媒に溶解する前にできるだけ溶媒中の水分を低下させることが好ましい。また、電池内に過剰に非水電解液を充填した後、できる限りの量を抜き取り、新たな非水電解液を充填し直して、電池部材から非水電解液に溶出した水分や HF 成分を徐々に薄める方法を用いることもできる。上述した方法により電池組立後の非水電解液中の合計濃度を低減することができるが、勿論

、電池部材の吸着水分については、予備乾燥や電池組立工程に乾燥工程を設ける等し、このときに十分に乾燥しておき、また、電池の組立はできるだけ湿度の少ない環境で行うことが好ましい。

【0040】 ところで、合計濃度における水分濃度の測定には、カールフィッシャー法が好適に用いられ、また、HF濃度の測定には中和滴定法が好適に用いられる。測定に供する非水電解液は、電池にサンプリング孔を設ける等して、また、電池に設けられている非水電解液注入口を開いて、適当量を採取することで得ることができる。

【0041】 なお、カールフィッシャー法は、非水電解液をメタノールに溶解若しくは分散させて得られる試料溶液に、ヨウ素、二酸化硫黄、ピリジンを、通常、モル比で1 : 3 : 10の割合にメタノールに溶解した赤褐色のカールフィッシャー試薬を滴定するものであり、比色滴定や電位差滴定或いは電流滴定といった方法により、反応溶液の色の変化を観察しながら行うことができる。

【0042】 また、中和滴定法は、試料溶液を5℃以下の過剰の冷水に溶解し、BTB指示薬の色が黄色から緑色になるまで適当な濃度の水酸化ナトリウム（NaOH）水溶液を滴下し、その滴下量から定量するものである。

【0043】 次に、表1に示すように合計濃度の異なる電池を作製し、そのサイクル特性を評価した。ここで、実施例1～3、比較例1・2の各電池については、合計濃度に差が生ずるように、予め合計濃度を調整した種々の非水電解液に、更に水を適量添加することにより行った。その他の部材、試験環境は全ての試料について同じとし、電池の封止不良等による電池外部からの水分の浸入等の影響を排除した。なお、表1記載の水分濃度とHF濃度は、電池作製直後とサイクル試験終了後に、電池内から非水電解液を適量抽出して、上述した濃度測定法を用いて測定した結果であり、この抽出量を考慮して、電池作製時に僅かに過剰の非水電解液を充填した。

【0044】

【表 1】

		H ₂ O濃度 (ppm)	HF濃度 (ppm)	合計濃度 (ppm)
実施例1	電池作製後	5	105	110
	20000サイクル後	20	378	398
実施例2	電池作製後	20	1520	1540
	20000サイクル後	33	1668	1701
実施例3	電池作製後	50	8500	8550
	20000サイクル後	67	8750	8817
比較例1	電池作製後	90	9100	9190
	20000サイクル後	110	10120	10230
比較例2	電池作製後	400	12180	12580
	20000サイクル後	460	15600	16060

【0045】 実施例1～3及び比較例1・2の電池は、 LiMn_2O_4 スピネルを正極活物質とし、これに導電助剤としてアセチレンブラックを外比で4重量%ほど添加したものに、更に溶剤、バインダを加えて作製した正極材料スラリーを、厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面にそれぞれ約 $100\mu\text{m}$ の厚みとなるように塗工して作製した正極板と、これと同様の方法を用いて、カーボン粉末を負極活物質として、厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔の両面にそれぞれ約 $80\mu\text{m}$ の厚みとなるように塗工して作製した負極板とを用いて捲回型電極体を作製し、電池ケースに收容後、非水電解液を充填して作製したものである。非水電解液中の水分濃度調整方法は前述した通りであり、その他の電池部材の乾燥は電池の組立直前まで十分に行った。なお、非水電解液としてはECとDECの等容量混合溶媒に電解質としての LiPF_6 を 1mol/l の濃度となるように溶解した溶液を用いた。これら各電池の初回充電後の電池容量は、全て約 10Ah であった。

【0046】 また、サイクル試験は、図4に示される充放電サイクルを1サイクルとして、これを繰り返すことにより行った。即ち、1サイクルは放電深度50%の充電状態の電池を 10C （放電レート）相当の電流 100A にて9秒間放電した後18秒間休止し、その後 70A で6秒間充電後、続いて 18A で27秒間充電し、再び50%の充電状態とするパターンに設定した。なお、充電の2回

目(18A)の電流値を微調整することにより、各サイクルにおける放電深度のずれを最小限に止めた。また、この耐久試験中の電池容量の変化を知るために、適宜、0.2Cの電流強さで充電停止電圧4.1V、放電停止電圧2.5Vとした容量測定を行い、所定のサイクル数における電池容量を初回の電池容量で除した値により相対放電容量を求めた。

【0047】 試験結果を図3に示す。本発明に係る実施例1～3の電池のサイクル特性には殆ど特性差はなかったが、合計濃度が小さいものほど劣化が起こり難くなっていることがわかる。また、全ての電池で試験後に合計濃度の増大が確認された。このような合計濃度の増大は、電極板等に吸着していた水分が徐々に非水電解液中に溶け込んだことによるものと考えられる。従って、比較例1では、16000サイクル終了時点は、合計濃度が10000ppm以下であったために相対放電容量の低下は少なかったが、20000サイクルの時点では、合計濃度が10000ppmを超えてしまっていたために、極端な特性低下が起こったものと考えられる。

【0048】 なお、SEI形成に対しては、水分やHFが触媒的作用をしていて、10000ppmを超えるとSEI形成速度が急激に速くなるものと考えられ、その結果、比較例1・2と実施例3とでは合計濃度に極端な差はないが、比較例2で特性低下が著しいものと考えられる。

【0049】 ところで、試験終了後に電池から非水電解液の漏れは観察されなかったことから、本試験において、電池の封止不良による外気からの水分混入はなかったものと推測された。従って、逆に、電池の封止不良によって水分が電池内に侵入し、非水電解液に含まれることとなって合計濃度が所定値を上回った場合には、当然にその時点から、劣化の進行度合いが大きくなるものと考えられる。

【0050】 以上、本発明について、主に捲回型電極体を用いた場合を例に説明してきたが、本発明は電池構造を問わずに用いることが可能なものであり、製造工程での水分管理が容易ではない電池容量の大きな電池に好適に採用される。具体的には、捲回型或いは積層型の電極体1・7が用いられる電池容量が2Ah以上のものに好適に採用される。

【0051】 また、本発明に係る電池の用途も限定されるものでないことはいうまでもない。本発明を用いたリチウム二次電池は、低内部抵抗と優れたサイクル特性が要求される電気自動車又はハイブリッド電気自動車のモータ駆動用バッテリーとして、特に好適に用いることができる。

【0052】

【発明の効果】 本発明によれば、電池を組み立てる間や部品に吸着等していた水分が非水電解液へ溶け込むことで電池内において充填後に非水電解液に含まれることとなる水分及びフッ化水素酸の合計濃度が規制される。これにより、本発明は、正極活物質の溶解防止、負極活物質層へのSEI層の生成抑制、金属材料の腐食防止等が図られ、その結果、サイクル特性が向上し、電池の超寿命化が図られるという優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 捲回型電極体の構造を示す斜視図である。

【図2】 積層型電極体の構造を示す斜視図である。

【図3】 サイクル試験結果を示すグラフである。

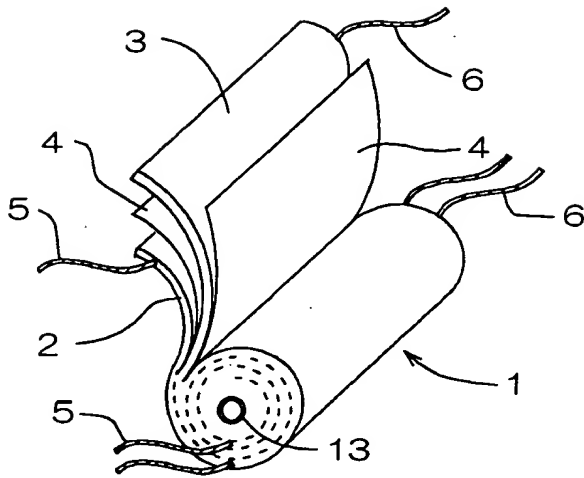
【図4】 サイクル試験における充放電パターンを示すグラフである。

【符号の説明】

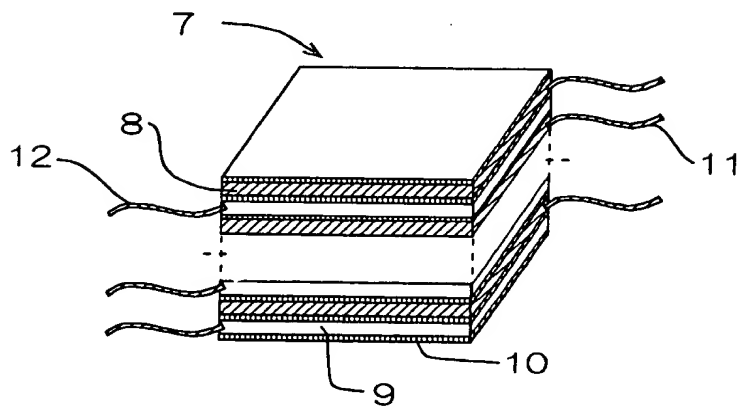
1…捲回型電極体、2…正極板、3…負極板、4…セパレータ、5…電極リード、6…電極リード、7…積層型電極体、8…正極板、9…負極板、10…セパレータ、11…電極リード、12…電極リード、13…巻芯。

【書類名】 図面

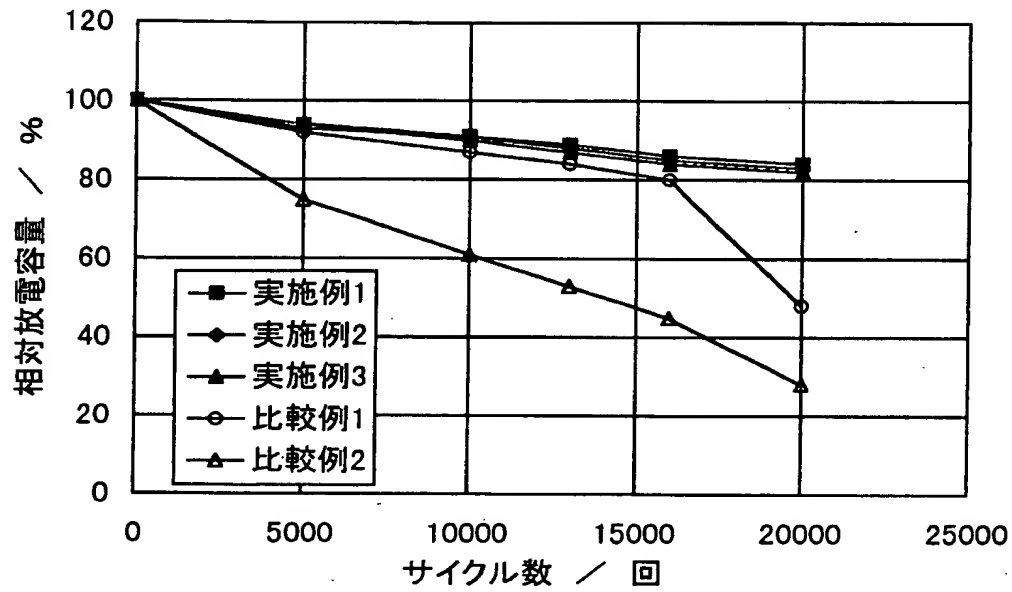
【図 1】



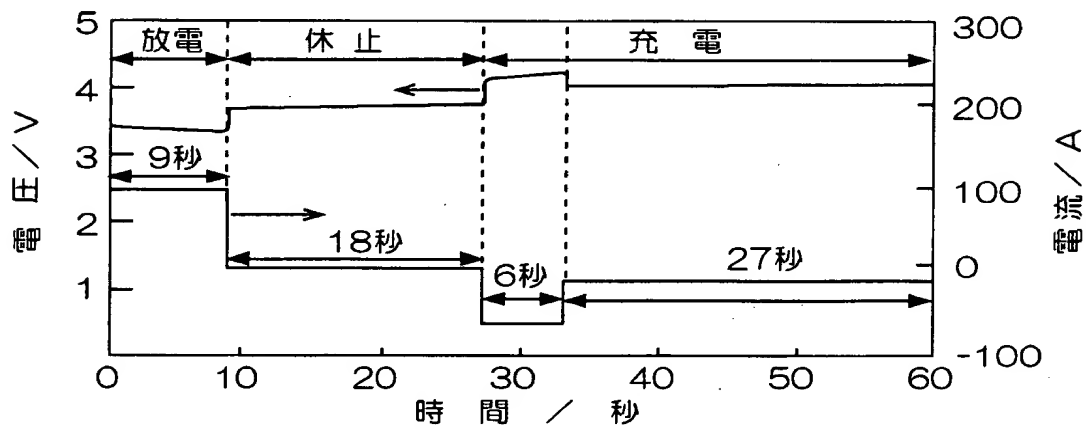
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電池内に充填された状態において非水電解液中に存在することとなる水及びフッ化水素酸による電池特性劣化を抑制し、サイクル特性及び信頼性に優れたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 正極板 2 と負極板 3 をセパレータ 4 を介して捲回若しくは積層してなる電極体 1 を備え、リチウム化合物を電解質として含む非水電解液を用いたリチウム二次電池である。電池内非水電解液中に含まれる水 (H_2O) とフッ化水素酸 (HF) の合計濃度を 1 0 0 0 0 p p m 以下とした。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号 [000004064]

1. 変更年月日 1990年 8月24日
[変更理由] 新規登録
住 所 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
氏 名 日本碍子株式会社